

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 887 320 A1**

(12)

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:

**30.12.1998 Bulletin 1998/53**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **C03C 3/087**, C03C 4/02,

C03C 4/08, C03C 3/095

(21) Numéro de dépôt: **98110440.9**

(22) Date de dépôt: **08.06.1998**

(84) Etats contractants désignés:

**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE**

Etats d'extension désignés:

**AL LT LV MK RO SI**

(30) Priorité: **25.06.1997 LU 90084**

(71) Demandeur: **GLAVERBEL**

**1170 Bruxelles (BE)**

(72) Inventeurs:

- **Foguenne, Marc**  
**5081 Saint-Denis (Namur) (BE)**
- **Dupont, Camille**  
**6220 Heppignies (BE)**

(74) Mandataire:

**Vandenberghen, Lucienne**  
**Glaverbel - Center R. & D.,**  
**Department Industrial Property,**  
**Rue de l'Aurore, 2**  
**6040 Jumet (BE)**

(54) **Verre vert foncé sodo-calcique**

(57) La présente invention concerne un verre coloré sodo-calcique de teinte vert foncé, à nuance grisâtre.

Il contient moins de 0,4% en poids de FeO et présente sous illuminant A et pour une épaisseur de verre de 4 mm, une transmission lumineuse (TLA4) supérieure à 30%, une sélectivité (SE4) supérieure à 1,55, une transmission du rayonnement ultraviolet (TUV4) inférieure à 10%. Il présente une pureté d'excitation de plus de 5% pour une épaisseur de verre de 5 mm.

Ce verre convient particulièrement aux vitrages latéraux arrière et aux lunettes arrière pour automobile.

**EP 0 887 320 A1**

## Description

La présente invention concerne un verre sodo-calcique coloré vert foncé à nuance grise composé de constituants principaux, formateurs de verre et d'agents colorants.

L'expression "verre sodo-calcique" est utilisée ici dans le sens large et concerne tout verre qui contient les constituants suivants (pourcentages en poids):

Na <sub>2</sub> O	10 à 20 %
CaO	0 à 16 %
SiO <sub>2</sub>	60 à 75 %
K <sub>2</sub> O	0 à 10 %
MgO	0 à 10 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 à 5 %
BaO	0 à 2 %
BaO + CaO + MgO	10 à 20 %
K <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O	10 à 20 %

Ce type de verre trouve un très large usage dans le domaine des vitrages pour le bâtiment ou l'automobile, par exemple. On le fabrique couramment sous forme de ruban par le procédé d'étirage ou de flottage. Un tel ruban peut être découpé sous forme de feuilles qui peuvent ensuite être bombées ou subir un traitement de renforcement des propriétés mécaniques, par exemple une trempe thermique.

Lorsqu'on parle des propriétés optiques d'une feuille de verre, il est en général nécessaire de rapporter ces propriétés à un illuminant standard. Dans la présente description, on utilise 2 illuminants standards. L'illuminant C et l'illuminant A définis par la Commission Internationale de l'Eclairage (C.I.E.). L'illuminant C représente la lumière du jour moyenne ayant une température de couleur de 6700 K. Cet illuminant est surtout utile pour évaluer les propriétés optiques des vitrages destinés au bâtiment. L'illuminant A représente le rayonnement d'un radiateur de Planck à une température d'environ 2856 K. Cet illuminant figure la lumière émise par des phares de voiture et est essentiellement destiné à évaluer les propriétés optiques des vitrages destinés à l'automobile. La Commission Internationale de l'Eclairage a également publié un document intitulé "Colorimétrie, Recommandations Officielles de la C.I.E." (mai 1970) qui décrit une théorie selon laquelle les coordonnées colorimétriques pour la lumière de chaque longueur d'onde du spectre visible sont définies de manière à pouvoir être représentées sur un diagramme ayant des axes orthogonaux x et y, appelé diagramme trichromatique C.I.E. Ce diagramme trichromatique montre le lieu représentatif de la lumière de chaque longueur d'onde (exprimée en nanomètres) du spectre visible. Ce lieu est appelé "spectrum locus" et la lumière dont les coordonnées se placent sur ce spectrum locus est dite posséder 100 % de pureté d'excitation pour la longueur d'onde appropriée. Le spectrum locus est fermé par une ligne appelée ligne des pourpres qui joint les points du spectrum locus dont les coordonnées correspondent aux longueurs d'onde 380 nm (violet) et 780 nm (rouge). La surface comprise entre le spectrum locus et la ligne des pourpres est celle disponible pour les coordonnées trichromatiques de toute lumière visible. Les coordonnées de la lumière émise par l'illuminant C par exemple, correspondent à x = 0,3101 et y = 0,3162. Ce point C est considéré comme représentant de la lumière blanche et de ce fait a une pureté d'excitation égale à zéro pour toute longueur d'onde. Des lignes peuvent être tirées depuis le point C vers le spectrum locus à toute longueur d'onde désirée et tout point situé sur ces lignes peut être défini non seulement par ses coordonnées x et y, mais aussi en fonction de la longueur d'onde correspondant à la ligne sur laquelle il se trouve et de sa distance depuis le point C rapportée à la longueur totale de la ligne de longueur d'onde. Dès lors, la teinte de la lumière transmise par une feuille de verre coloré peut être décrite par sa longueur d'onde dominante et sa pureté d'excitation exprimée en pour-cent.

En fait, les coordonnées C.I.E. de lumière transmise par une feuille de verre coloré dépendront non seulement de la composition du verre mais aussi de son épaisseur. Dans la présente description, ainsi que dans les revendications, toutes les valeurs de la pureté d'excitation P, de la longueur d'onde dominante  $\lambda_D$  de la lumière transmise, et du facteur de transmission lumineuse du verre (TLC5) sont calculées à partir des transmissions spécifiques internes spectrales (TSI<sub>λ</sub>) d'une feuille de verre de 5 mm d'épaisseur. La transmission spécifique interne spectrale d'une feuille de verre est régie uniquement par l'absorption du verre et peut être exprimée par la loi de Beer-Lambert:

$TSI_{\lambda} = e^{-E_{\lambda} A_{\lambda}}$  où  $A_{\lambda}$  est le coefficient d'absorption du verre (en  $\text{cm}^{-1}$ ) à la longueur d'onde considérée et  $E$  l'épaisseur du verre (en cm). En première approximation,  $TSI_{\lambda}$  peut également être représenté par la formule

$$(I_3 + R_2) / (I_1 - R_1)$$

où  $I_1$  est l'intensité de la lumière visible incidente à une première face de la feuille de verre,  $R_1$  est l'intensité de la lumière visible réfléchiée par cette face,  $I_3$  est l'intensité de la lumière visible transmise à partir de la seconde face de la feuille de verre et  $R_2$  est l'intensité de la lumière visible réfléchiée vers l'intérieur de la feuille par cette seconde face.

Dans la description qui suit ainsi que dans les revendications, on utilise encore:

- la transmission lumineuse totale pour l'illuminant A (TLA), mesurée pour une épaisseur de 4 mm (TLA4). Cette transmission totale est le résultat de l'intégration entre les longueurs d'onde de 380 et 780 nm de l'expression:  $\sum T_{\lambda} \cdot E_{\lambda} \cdot S_{\lambda} / \sum E_{\lambda} \cdot S_{\lambda}$  dans laquelle  $T_{\lambda}$  est la transmission à la longueur d'onde  $\lambda$ ,  $E_{\lambda}$  est la distribution spectrale de l'illuminant A et  $S_{\lambda}$  est la sensibilité de l'oeil humain normal en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$ .
- la transmission énergétique totale (TE), mesurée pour une épaisseur de 4 mm (TE4). Cette transmission totale est le résultat de l'intégration entre les longueurs d'onde 300 et 2150 nm de l'expression:  $\sum T_{\lambda} \cdot E_{\lambda} / \sum E_{\lambda}$  dans laquelle  $E_{\lambda}$  est la distribution énergétique spectrale du soleil à 30° au dessus de l'horizon.
- la sélectivité (SE), mesurée par le rapport de la transmission lumineuse totale pour l'illuminant A et de la transmission énergétique totale (TLA/TE).
- la transmission totale dans l'ultraviolet, mesurée pour une épaisseur de 4 mm (TUV4). Cette transmission totale est le résultat de l'intégration entre 280 et 380 nm de l'expression:  $\sum T_{\lambda} \cdot U_{\lambda} / \sum U_{\lambda}$  dans laquelle  $U_{\lambda}$  est la distribution spectrale du rayonnement ultraviolet ayant traversé l'atmosphère, déterminée dans la norme DIN 67507.

La présente invention concerne en particulier des verres verts à nuance grisâtre. Lorsque la courbe de transmission d'une substance transparente ne varie pratiquement pas en fonction de la longueur d'onde visible, cette substance est qualifiée de "gris neutre". Dans le système C.I.E., elle ne possède pas de longueur d'onde dominante et sa pureté d'excitation est nulle. Par extension, on considère comme gris, un corps dont la courbe spectrale est relativement plate dans le domaine visible mais présente néanmoins des faibles bandes d'absorption, permettant de définir une longueur d'onde dominante et une pureté faible mais non nulle. Le verre vert à nuance grise selon la présente invention a de préférence une longueur d'onde dominante entre 480 et 550 nm.

Les verres verts sont généralement choisis pour leurs propriétés protectrices vis à vis du rayonnement solaire et leur emploi dans le bâtiment est connu. Les verres verts sont aussi utilisés en architecture ainsi que pour vitrer partiellement certains véhicules ou compartiments de chemin de fer. Pour mettre leur contenu à l'abri des regards, on utilise principalement du verre très foncé.

La présente invention concerne un verre vert foncé à nuance grise hautement sélectif spécialement approprié à une utilisation sous forme de vitrages de voiture et en particulier comme vitrages latéraux arrière et lunette arrière.

Les verres à haute sélectivité imposent généralement une forte absorption du rayonnement infrarouge, ce qui les rend difficiles à fabriquer dans les fours de verreries traditionnels.

L'invention fournit un verre coloré vert foncé sodo-calcique composé de constituants principaux, formateurs de verre et d'agents colorants, caractérisé en ce qu'il contient moins de 0,4 % en poids de FeO, qu'il possède une pureté d'excitation de plus de 5% et présente sous illuminant A et pour une épaisseur de verre de 4 mm, une transmission lumineuse (TLA4) supérieure à 30%, une sélectivité (SE4) supérieure à 1,55 et une transmission du rayonnement ultraviolet (TUV4) inférieure à 10%.

La combinaison de ces propriétés optiques est particulièrement avantageuse en ce qu'elle offre, tout en assurant une transmission suffisante de la lumière à travers le verre, satisfaisant aux limites inférieures recommandées pour des raisons de sécurité à l'arrière des véhicules, une haute valeur de sélectivité et une faible valeur de transmission dans l'ultraviolet. Ceci permet à la fois d'éviter l'échauffement intérieur des volumes délimités par des vitrages selon l'invention ainsi que la décoloration inesthétique des objets placés à l'intérieur de ces volumes, sous l'effet du rayonnement solaire ultraviolet.

De préférence, le verre selon l'invention possède une sélectivité (SE4) supérieure à 1,6.

Il est remarquable d'obtenir ce résultat alors que le verre présente une faible limite supérieure de la teneur en poids en FeO. Cette valeur de la teneur en FeO signifie que le verre peut être réalisé au moyen d'un four traditionnel, pouvant être de grande capacité. L'utilisation d'un tel four est économique comparativement à celle de petits fours électriques auxquels il doit être habituellement recouru dans la fabrication de verres hautement sélectifs. Dans de tels cas en effet, les teneurs élevées en FeO, en tout état de cause supérieure à 0,4% en poids du verre, le rendent difficile à fondre, nécessitant l'utilisation de fours électriques de faibles capacités.

Le fer est en fait présent dans la plupart des verres existant sur le marché, soit en tant qu'impureté, soit introduit délibérément en tant qu'agent colorant. La présence de  $\text{Fe}^{3+}$  confère au verre une légère absorption de la lumière visi-

ble de faible longueur d'onde (410 et 440 nm) et une très forte bande d'absorption dans ultraviolet (bande d'absorption centrée sur 380 nm), tandis que la présence d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  provoque une forte absorption dans l'infrarouge (bande d'absorption centrée sur 1050 nm). Les ions ferriques donnent au verre une légère coloration jaune, tandis que les ions ferreux donnent une coloration bleu-vert plus prononcée. Toutes autres considérations restant égales, ce sont les ions  $\text{Fe}^{2+}$  qui sont responsables de l'absorption dans le domaine infrarouge et qui conditionnent donc TE. La valeur de TE diminue, ce qui fait augmenter celle de SE, lorsque la concentration en  $\text{Fe}^{2+}$  augmente. En favorisant la présence d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  vis à vis des ions  $\text{Fe}^{3+}$ , l'on obtient donc une sélectivité élevée.

De préférence, le verre selon l'invention offre une TUV4 inférieure à 7%. Une telle valeur est de nature à optimiser la protection contre la décoloration des objets situés dans un volume délimité par une surface vitrée au moyen du verre selon l'invention. Cette propriété est particulièrement avantageuse dans le secteur automobile. La faible transmission du rayonnement ultraviolet permet en effet d'éviter le vieillissement et la décoloration des garnitures intérieures, constamment exposées à l'action du soleil, des véhicules.

Avantageusement, la longueur d'onde dominante du verre selon l'invention est inférieure à 550 nm, de préférence à 520 nm. Des verres verts d'une nuance respectant ces limites supérieures sont considérés comme esthétiques.

De préférence, le verre selon l'invention comprend en tant qu'agent colorant en plus du fer, l'un au moins des éléments sélénium, chrome, cobalt, cérium et vanadium. L'utilisation de ces éléments permet d'ajuster les propriétés optiques du verre de façon optimale et spécialement d'obtenir un verre hautement sélectif.

On peut produire du verre ayant à peu près une coloration similaire à celle du verre selon l'invention en utilisant du nickel comme principal agent colorant. La présence de nickel présente cependant des inconvénients, spécialement lorsque le verre doit être produit par le procédé de flottage. Dans le procédé de flottage, un ruban de verre chaud est acheminé le long de la surface d'un bain d'étain fondu de sorte que ses faces soient planes et parallèles. Afin d'éviter l'oxydation de l'étain à la surface du bain, ce qui conduirait à l'entraînement d'oxyde d'étain par le ruban, on maintient une atmosphère réductrice au-dessus du bain. Lorsque le verre contient du nickel, celui-ci est partiellement réduit par l'atmosphère surmontant le bain d'étain donnant naissance à un voile dans le verre produit. Cet élément est également peu propice à l'obtention d'une valeur élevée de la sélectivité du verre qui le contient car il n'absorbe pas la lumière dans le domaine de l'infra-rouge ce qui conduit à une valeur de TE importante. De plus, le nickel présent dans le verre peut former du sulfure NiS. Ce sulfure existe sous diverses formes cristallines, stables dans des domaines de températures différents, et dont les transformations l'une en l'autre créent des problèmes lorsque le verre doit être renforcé par un traitement de trempe thermique, comme c'est le cas dans le domaine de l'automobile et aussi pour certains vitrages du bâtiment (balcons, allèges, ...). Le verre conforme à l'invention qui ne contient pas de nickel est donc particulièrement bien adapté à la fabrication par le procédé de flottage ainsi qu'à un usage architectural ou dans le domaine des véhicules automobiles ou autres.

Les effets des différents agents colorants envisagés individuellement, pour l'élaboration d'un verre sont les suivants (selon "Le Verre" de H. Scholze - traduit par J. Le Dû - Institut du Verre - Paris):

Cobalt: Le groupe  $\text{Co}^{II}\text{O}_4$  produit une coloration bleu intense avec une longueur d'onde dominante quasi opposée à celle donnée par le chromophore fer-sélénium.

Chrome: La présence du groupe  $\text{Cr}^{III}\text{O}_6$  donne naissance à des bandes d'absorption à 650 nm et donne une couleur vert clair. Une oxydation plus poussée donne naissance au groupe  $\text{Cr}^{\text{VI}}\text{O}_4$  qui provoque une bande d'absorption très intense à 365 nm et donne une coloration jaune.

Cérium: La présence des ions cérium dans la composition permet d'obtenir une forte absorption dans le domaine ultra violet. L'oxyde de cérium existe sous deux formes:  $\text{Ce}^{\text{IV}}$  absorbe dans l'ultra violet autour de 240 nm et  $\text{Ce}^{\text{III}}$  absorbe dans l'ultra violet autour de 314 nm.

Sélénium: Le cation  $\text{Se}^{4+}$  n'a pratiquement pas d'effet colorant, tandis que le composé non chargé SeO donne une coloration rose. L'anion  $\text{Se}^{2-}$  forme un chromophore avec les ions ferriques présents et confère de ce fait une couleur brun-rouge au verre.

Vanadium: Pour des teneurs croissantes en oxydes alcalins, la couleur vire du vert à l'incolore, ce qui est provoqué par l'oxydation du groupe  $\text{V}^{\text{III}}\text{O}_6$  en  $\text{V}^{\text{VO}}_4$ .

Les propriétés énergétiques et optiques d'un verre contenant plusieurs agents colorants résultent donc d'une interaction complexe entre ceux-ci. En effet, ces agents colorants ont un comportement qui dépend fortement de leur état redox et donc de la présence d'autres éléments susceptibles d'influencer cet état.

Un verre selon l'invention peut être obtenu en utilisant le sélénium parmi les agents colorants. Un tel verre comprendra les pourcentages en poids en agents colorants suivants:

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,5 à 1,8 % (fer total)
FeO	0,25 à 0,30 %
Co	0,0090 à 0,0145 %
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0015 à 0,0025 %
Se	0,0003 à 0,0009 %

A cette composition sont associées les propriétés optiques suivantes:

30 % < TLA4 < 40 %  
 20 % < TE4 < 30 %  
 TUV4 < 5 %  
 490 nm <  $\lambda_D$  < 500 nm  
 5 % < P < 15 %

Dans les formes préférées de l'invention cependant, le verre ne comprend pas de sélénium qui est cher et s'incorpore dans le verre avec un mauvais rendement.

Dès lors, selon des formes préférées de l'invention le verre comprend les pourcentages en poids en agents colorants suivants:

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,2 à 1,8 % (fer total)
FeO	0,25 à 0,35 %
Co	0,0020 à 0,0100 %
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0010 à 0,0100 %
CeO <sub>2</sub>	0,1 à 0,8 %

La combinaison de ces agents colorants et en particulier l'utilisation de chrome et de cérium n'est pas défavorable à la préservation des parois réfractaires du four de fabrication du verre vis à vis desquelles ils ne présentent pas de risques de corrosion.

Une forme également préférée de l'invention correspond à la présence dans le verre des pourcentages en poids en agents colorants suivants:

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,9 à 1,8 % (fer total)
FeO	0,25 à 0,37 %
Co	0,0010 à 0,0100 %
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 à 0,0240 %
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0 à 0,2 %

L'utilisation du vanadium en tant qu'agent colorant offre l'avantage de limiter les coûts de production du verre selon l'invention de par le caractère peu onéreux de cet élément. D'autre part, le vanadium est également bénéfique à la protection de l'environnement par son caractère peu polluant.

Les éléments cérium et vanadium sont tout deux favorables à l'obtention de la faible valeur de transmission du rayonnement ultraviolet du verre selon l'invention.

Il est possible dans des formes particulièrement préférées de l'invention de n'utiliser que les fer, cobalt et vanadium

## EP 0 887 320 A1

en tant qu'agents colorants, dans ce cas selon des pourcentages en poids suivants:

5

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,9 à 1,8 % (fer total)
FeO	0,25 à 0,35 %
Co	0,0010 à 0,0100 %
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,01 à 0,2 %

10

Ce verre contenant un nombre limité d'agents colorants est plus simple à produire.

Dans d'autres formes particulièrement préférées de l'invention, vanadium et chrome sont tous deux présents dans des proportions non nulles parmi les agents colorants. Ceux-ci seront alors dans leur ensemble utilisés dans des pour-

15

centages en poids suivants:

20

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,9 à 1,8 % (fer total)
FeO	0,25 à 0,35 %
Co	0,0010 à 0,0100 %
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,005 à 0,0150 %
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,02 à 0,2 %

25

La présence simultanée du chrome et du vanadium offre une bonne préservation des parois du four contre les effets de la corrosion.

30

Les proportions en agents colorants définies ci-dessus permettent d'obtenir des verres dont les propriétés optiques se situent dans les gammes définies ci-dessous:

$$30 \% < T_{LA4} < 55 \%$$

$$20 \% < TE4 < 30 \%$$

35

$$480 \text{ nm} < \lambda_D < 520 \text{ nm}$$

$$5 \% < P < 15 \%$$

La gamme de transmission lumineuse ainsi définie rend le verre selon l'invention particulièrement utile pour éviter l'éblouissement par la lumière des phares d'automobiles lorsqu'il est utilisé pour des vitrages latéraux arrière ou comme lunette arrière de véhicules. La gamme de transmission énergétique correspondante assure au verre sa haute sélectivité. Quant aux gammes de longueurs d'onde dominantes et de pureté d'excitation, elles correspondent à des nuances et une intensité de couleur particulièrement appréciées, spécialement selon les canons en vigueur en la matière actuellement dans les domaines architecturaux et automobiles.

40

Selon des formes spécialement préférées de l'invention, le verre comprend les pourcentages en poids en agents colorants suivants:

45

50

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,4 à 1,6 %
FeO	0,29 à 0,31 %
Co	0,0040 à 0,0070 %
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0030 à 0,0060 %
CeO <sub>2</sub>	0,2 à 0,5 %

55

Une autre forme particulièrement préférée de l'invention correspond à des verres comprenant les pourcentages en

poids en agents colorants suivants:

5

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,2 à 1,6 %
FeO	0,29 à 0,31 %
Co	0,0020 à 0,0050 %
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,02 à 0,15 %

10

A ces compositions sont associées les gammes de propriétés optiques suivantes:

15

40 % < TLA4 < 50%

25 % < TE4 < 30 %

TUV4 < 6 %

495 nm <  $\lambda_D$  < 500 nm

7 % < P < 11 %

20

Le verre correspondant à la gamme de concentration en agents colorants plus restreinte définie ci-dessus est particulièrement performant puisqu'il réunit des propriétés de transmission énergétique et lumineuse optimales pour être utilisé comme vitrages latéraux arrière et lunette arrière de véhicule. Dans son utilisation architecturale, il combine ses qualités esthétiques à une importante économie d'énergie liée à une moindre sollicitation des systèmes de conditionnement d'air.

25

Un tel verre est utilisé de préférence sous forme de feuilles ayant une épaisseur de 3 ou 4 mm pour les vitres latérales arrière et la lunette arrière de véhicules et des épaisseurs de plus de 4 mm dans le bâtiment.

Le verre selon l'invention possède également de préférence, une transmission lumineuse totale sous illuminant C pour une épaisseur de 5 mm (TLC5) comprise entre 25 et 55 %, ce qui le rend propice à supprimer l'éblouissement par la lumière du soleil lorsqu'il est utilisé dans le bâtiment.

30

Le verre selon l'invention peut être revêtu d'une couche d'oxydes métalliques réduisant son échauffement par le rayonnement solaire et par conséquent celui de l'habitacle d'un véhicule utilisant un tel verre comme vitrage.

Les verres selon la présente invention peuvent être fabriqués par des procédés traditionnels. En tant que matières premières, on peut utiliser des matières naturelles, du verre recyclé, des scories ou une combinaison de ces matières. Les colorants ne sont pas nécessairement ajoutés dans la forme indiquée, mais cette manière de donner les quantités d'agents colorants ajoutées, en équivalents dans les formes indiquées, répond à la pratique courante. En pratique, le fer est ajouté sous forme de potée, le cobalt est ajouté sous forme de sulfate hydraté, tel que CoSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O ou CoSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, le chrome est ajouté sous forme de bichromate tel que K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Le cérium est introduit sous forme d'oxyde ou de carbonate. Quant au vanadium, on l'introduit sous forme d'oxyde ou de vanadate de sodium. Le sélénium, lorsqu'il est présent, est ajouté sous forme élémentaire ou sous forme de sélénite tel que Na<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> ou ZnSeO<sub>3</sub>.

40

D'autres éléments sont parfois présents en tant qu'impuretés dans les matières premières utilisées pour fabriquer le verre selon l'invention (par exemple de l'oxyde de manganèse dans des proportions de l'ordre de 100 ppm), que ce soit dans les matières naturelles, dans le verre recyclé ou dans les scories, mais lorsque la présence de ces impuretés ne confère pas au verre des propriétés hors des limites définies ci-dessus, ces verres sont considérés comme conformes à la présente invention.

45

La présente invention sera illustrée par les exemples spécifiques de propriétés optiques et de compositions qui suivent.

#### EXEMPLES 1 à 54

50

Le tableau I donne à titre indicatif la composition de base du verre ainsi que les constituants de la charge vitrifiable à fondre pour produire les verres selon l'invention. Les tableaux IIa et IIb donnent les propriétés optiques et les proportions en poids des agents colorants d'un verre comprenant respectivement soit le chrome et le cérium soit le vanadium et/ou le chrome parmi ses agents colorants. Le tableau III donne les propriétés optiques et les proportions en poids des agents colorants d'un verre comprenant le sélénium parmi ses agents colorants. Ces proportions sont déterminées par fluorescence X du verre et converties en l'espèce moléculaire indiquée.

55

TABLEAU I

Analyse du verre de base		Constituants du verre de base	
SiO <sub>2</sub>	71,5 à 71,9 %	Sable	571,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,8 %	Feldspath	29,6
CaO	8,8 %	Chaux	35,7
MgO	4,2 %	Dolomie	167,7
Na <sub>2</sub> O	14,1 %	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	186,1
K <sub>2</sub> O	0,1 %	Sulfate	5,6
SO <sub>3</sub>	0,1 à 0,5 %		

Le mélange vitrifiable peut, si nécessaire, contenir un agent réducteur tel que du coke, du graphite ou du laitier ou un agent oxydant tel que du nitrate.

TABLEAU IIa

Exemple	1	2	3	4	5	6	7	8	9
TLA4 (%)	49,96	41,85	42,42	52,23	46,77	43,79	44,88	43,97	35,35
TE4 (%)	29,40	25,00	26,20	30,90	28,40	26,5	27,9	27,1	22,2
$\lambda_D^*$ (nm)	513,1	503,1	495,8	524,2	503,8	496,9	499,9	500,8	496,0
P * (%)	5,17	7,13	9,93	5,38	6,21	9,06	7,46	7,29	10,46
TUV4 (%)	3,5	2,3	3,2	3,3	3,3	3,4	2,9	2,7	1,5
SE4	1,70	1,67	1,62	1,69	1,65	1,65	1,61	1,62	1,59
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	1,39	1,55	1,48	1,36	1,47	1,47	1,46	1,46	1,71
FeO (%)	0,287	0,31	0,303	0,273	0,285	0,308	0,28	0,29	0,315
Co (ppm)	39	66	74	32	52	63	65	65	99
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ppm)	50	51	61	49	39	38	45	52	55
CeO <sub>2</sub> (%)	0,25	0,27	0,2	0,46	0,24	0,24	0,35	0,45	0,48



TABLEAU IIb

Exemple	10	11	12	13	14	15	16	17
TLA4 (%)	47,74	40,75	36,03	32,62	50,52	49,89	46,78	45,96
TE4 (%)	27,8	23,1	21,7	20,3	29,5	29,3	27,9	27,4
$\lambda_D$ * (nm)	501,6	527,9	502,2	495,4	496,4	497,4	497,3	498,6
P * (%)	7,09	7,66	8,57	12,29	8,55	8,23	8,61	8,26
TUV4 (%)	3,9	1,6	1,6	1,6	6	5,5	4,3	3,8
SE4	1,72	1,76	1,66	1,61	1,71	1,70	1,68	1,68
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	1,28	1,62	1,617	1,613	1,331	1,326	1,403	1,409
FeO (%)	0,311	0,35	0,34	0,35	0,304	0,302	0,302	0,305
Co (ppm)	41	48	82	105	44	43	54	55
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	0,056	0,131	0,131	0,132	0,025	0,036	0,040	0,059

Exemple	18	19	20	21	22	23	24
TLA4 (%)	49,62	49,19	48,45	43,10	43,18	42,29	43,11
TE4 (%)	28,7	28,6	28,9	26,7	26,5	26,4	27,4
$\lambda_D$ * (nm)	495,4	497,6	501,9	490,8	491,5	490,4	490,1
P * (%)	9,34	8,35	7	14,23	13,68	14,77	15,16
TUV4 (%)	6	5,2	4,2	6,2	6,1	6,1	7,30
SE4	1,73	1,72	1,68	1,61	1,63	1,60	1,57
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	1,316	1,322	1,321	1,318	1,304	1,324	1,265
FeO (%)	0,313	0,308	0,294	0,302	0,306	0,300	0,29
Co (ppm)	45	43	44	82	76	90	82
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	0,02	0,042	0,079	0	0	0	0
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ppm)	0	0	0	110	122	100	141

Exemple	25	26	27	28	29	30	31
TLA4 (%)	49,05	47,81	42,48	41,65	43,46	48,77	53,08
TE4 (%)	28,4	27,5	27,1	26,3	27,9	29,0	30,4
$\lambda_D$ * (nm)	498,9	498,1	490,8	490,7	491,3	492,7	502,4
P * (%)	8,36	9	14,55	14,51	13,29	10,81	6,21
TUV4 (%)	6,1	6	6,4	5,3	5,6	6,3	5,5
SE4	1,73	1,74	1,57	1,58	1,56	1,68	1,75
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	1,280	1,263	1,267	1,312	1,291	1,358	1,402
FeO (%)	0,311	0,321	0,29	0,303	0,28	0,302	0,298
Co (ppm)	42	46	80	83	78	55	33
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	0,033	0,031	0,022	0,032	0,031	0	0
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ppm)	89	102	135	75	80	0	0

Exemple	32	33	34	35	36	37	38
TLA4 (%)	39,64	39,82	38,98	41,59	39,26	40,42	42,13
TE4 (%)	23,30	23,90	23,30	25,00	22	22,8	25,3
$\lambda_D$ * (nm)	497,4	498,4	498,7	494,7	498,6	498,8	499,6
P * (%)	10,83	10,24	10,29	12,25	11,4	10,73	9,65
TUV4 (%)	3,70	3,50	3,30	4,60	4,3	4,6	4,7
SE4	1,70	1,67	1,67	1,66	1,78	1,77	1,67
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	1,446	1,435	1,442	1,321	1,405	1,383	1,346
FeO (%)	0,33	0,32	0,33	0,32	0,37	0,36	0,31
Co (ppm)	60	60	62	58	52	51	54
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	0,030	0,040	0,049	0,038	0,037	0,041	0,034
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ppm)	170	174	169	183	217	193	215

Exemple	39	40	41	42	43	44	45
TLA4 (%)	41,14	43,01	41,79	39,31	39,27	39,59	44,54
TE4 (%)	24,4	25,5	24,3	22	22,2	21,9	24,8
$\lambda_D$ * (nm)	501	502,8	503	498,8	496,8	499,7	498,3
P * (%)	9,32	8,51	8,71	11,02	12,16	10,56	10,08
TUV4 (%)	4,1	4,5	4,1	4,4	5	4,4	4,6
SE4	1,69	1,69	1,72	1,79	1,77	1,81	1,79
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	1,399	1,358	1,389	1,366	1,349	1,392	1,319
FeO (%)	0,32	0,31	0,33	0,37	0,37	0,37	0,35
Co (ppm)	54	47	49	53	56	50	38
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	0,040	0,037	0,042	0,038	0,041	0,052	0,023
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ppm)	220	223	217	216	222	221	171

TABLEAU III

Exemple	46	47	48	49	50	51	52	53	54
TLA4 (%)	33,12	55,87	32,46	33,31	35,01	34,61	35,75	33,87	36,91
TE4 (%)	20,7	34,7	19,6	20,3	20,9	20,5	22,3	20,8	22,5
$\lambda_D^*$ (nm)	498,6	499,9	496,2	503,7	494,6	494,2	494,9	499,4	535,8
P* (%)	6,99	5,08	8,73	5,77	10,37	10,88	8,94	6,94	5,95
TUV4 (%)	3,2	9,1	2,9	2,6	2,9	2,9	3,5	2,8	2,8
SE4	1,60	1,61	1,66	1,64	1,68	1,69	1,60	1,63	1,64
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	1,48	1,09	1,52	1,54	1,55	1,55	1,52	1,61	1,47
FeO (%)	0,332	0,25	0,364	0,35	0,366	0,375	0,333	0,346	0,296
Co (ppm)	97	33	94	89	89	91	89	89	67
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ppm)	22	14	22	17	17	19	17	15	30
Se (ppm)	10	3	7	7	3	4	6	7	7

NB: \* = exprimé en SI à 5 mm. ill. C

### Revendications

- Verre coloré vert-gris sodo-calcique composé de constituants principaux formateurs de verre et d'agents colorants, caractérisé en ce qu'il contient moins de 0,4% en poids de FeO, qu'il possède une pureté d'excitation de plus de 5% et présente sous illuminant A et pour une épaisseur de verre de 4 mm, une transmission lumineuse (TLA4) supérieure à 30%, une sélectivité (SE4) supérieure à 1,55 et une transmission du rayonnement ultraviolet (TUV4) inférieure à 10%.
- Verre coloré selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il présente une sélectivité (SE4) supérieure à 1,6.
- Verre coloré selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il présente une TUV4 inférieure à 7%.
- Verre coloré selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il présente pour une épaisseur de verre de 5 mm une longueur d'onde dominante ( $\lambda_D$ ) inférieure à 550 nm, de préférence inférieure à 520 nm.
- Verre coloré selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il comprend en tant qu'agents colorants l'un au moins des éléments Fe, Cr, Co, Se, Ce, V.
- Verre coloré selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il comprend les pourcentages en poids en agents colorants suivants, la quantité totale de fer étant exprimée sous forme de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,2 à 1,8 %
FeO	0,25 à 0,35 %
Co	0,0020 à 0,0100 %
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0010 à 0,0100 %
CeO <sub>2</sub>	0,1 à 0,8 %

- Verre coloré selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il comprend les pourcentages en poids en agents colorants suivants, la quantité totale de fer étant exprimée sous forme de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:

5

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,9 à 1,8 %
FeO	0,25 à 0,37 %
Co	0,0010 à 0,0100 %
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 à 0,0240 %
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0 à 0,2 %

10

8. Verre coloré selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'il comprend les pourcentages en poids en agents colorants suivants, la quantité totale de fer étant exprimée sous forme de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:

15

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,9 à 1,8 %
FeO	0,25 à 0,35 %
Co	0,0010 à 0,0100 %
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,01 à 0,2 %

20

9. Verre coloré selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'il comprend les pourcentages en poids en agents colorants suivants, la quantité totale de fer étant exprimée sous forme de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:

25

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,9 à 1,8 %
FeO	0,25 à 0,35 %
Co	0,0010 à 0,0100 %
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,005 à 0,0150 %
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,02 à 0,2 %

30

35

10. Verre coloré selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'il présente les propriétés optiques suivantes:

40

30 % < TLA4 < 55 %  
 20 % < TE4 < 30 %  
 480 nm < λ<sub>D</sub> < 520 nm  
 5 % < P < 15 %

45

11. Verre coloré selon les revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il comprend les pourcentages en poids en agents colorants suivants, la quantité totale de fer étant exprimée sous forme de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:

50

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,4 à 1,6 %
FeO	0,29 à 0,31 %
Co	0,0040 à 0,0070 %
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0030 à 0,0060 %

55

(suite)

CeO <sub>2</sub>	0,2 à 0,5 %
------------------	-------------

- 5 **12.** Verre coloré selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 ou selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'il comprend les pourcentages en poids en agents colorants suivants, la quantité totale de fer étant exprimée sous forme de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:

10

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,2 à 1,6 %
FeO	0,29 à 0,31 %
Co	0,0020 à 0,0050 %
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,02 à 0,15 %

15

- 13.** Verre coloré selon l'une quelconque des revendications 11 ou 12, caractérisé en ce qu'il présente les propriétés optiques suivantes:

20

40 % < TLA4 < 50 %  
 25 % < TE4 < 30 %  
 TUV4 < 6 %  
 495 nm < λ<sub>D</sub> < 500 nm  
 7 % < P < 11 %

25

- 14.** Verre coloré selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce qu'il présente pour une épaisseur de 5 mm une transmission lumineuse sous illuminant C (TLC5) comprise entre 25 et 55 %.

- 30 **15.** Verre coloré selon une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce qu'il est revêtu d'une couche d'oxydes métalliques.

- 16.** Verre coloré selon une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisé en ce qu'il se présente sous forme de feuille.

35

- 17.** Verre coloré selon la revendication 16, caractérisé en ce qu'il forme un vitrage pour automobile.

40

45

50

55



Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande  
EP 98 11 0440

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Categorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
X	DE 196 36 303 A (GLAVERBEL) 13 mars 1997 * page 4, ligne 20 - page 5, ligne 45 * ---	1-17	C03C3/087 C03C4/02 C03C4/08 C03C3/095
X	WO 97 17303 A (ASAHI GLASS COMPANY) 15 mai 1997 * abrégé * ---	1-17	
X	WO 96 00194 A (SAINT GOBAIN VITRGE) 4 janvier 1996 * revendications * ---	1-7,10, 11,13-17	
A	US 5 545 596 A (P. ALVAREZ CASARIEGO ET AL.) 13 août 1996 * le document en entier * ---	1-17	
A	US 5 411 922 A (J.V. JONES) 2 mai 1995 * abrégé * -----	1-17	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			C03C
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 5 octobre 1998	Examineur Reedijk, A
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

EPO FORM 1503 03 82 (P04C02)